

**COATING MATERIAL COMPOSITION**

**Patent number:** JP2002012828  
**Publication date:** 2002-01-15  
**Inventor:** KASEI KAZUHIKO; HAMAMURA TOSHIHIRO  
**Applicant:** KANSAI PAINT CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** *C09D5/16; C09D175/04; C09D183/02; C09D201/00;*  
*C09D5/16; C09D175/04; C09D183/02; C09D201/00;*  
*(IPC1-7): C09D5/16; C09D201/00; C09D183/02*  
**- european:**  
**Application number:** JP20000199907 20000630  
**Priority number(s):** JP20000199907 20000630

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002012828**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a coating material composition forming coating film capable of exhibiting low polluting property from an early time after coating. **SOLUTION:** The coating material composition is obtained by compounding (A) 0.1-50 pts.wt. of an organosilicate having a solubility parameter lower than that of the resin contained in the coating material composition and/or its condensate, based on 100 pts.wt. of the solid component of the resin in the coating material composition, and (B) 0.1-50 pts.wt. of a surfactant showing acidity or a boric acid-related compound, based on 100 pts.wt. of the solid components in (A).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-12828

(P 2002-12828A)

(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002. 1. 15)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 201/00

C 0 9 D 201/00

4J038

183/02

183/02

// C 0 9 D 5/16

5/16

審査請求

有

請求項の数 5

O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-199907 (P2000-199907)

(22) 出願日 平成12年6月30日 (2000. 6. 30)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 嘉瀬井 一彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西

ペイント株式会社内

(72) 発明者 浜村 寿弘

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西

ペイント株式会社内

(74) 代理人 100079256

弁理士 片桐 光治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

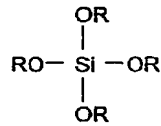
(57) 【要約】

【課題】 塗装後の早い時期から低汚染性を発現し得る塗膜を形成する塗料組成物を提供する。

【解決手段】 塗料組成物に、(A) 該塗料組成物中に含まれる樹脂より低い溶解性パラメーター値を有するオルガノシリケート及び／又はその縮合物を、塗料組成物中の樹脂固形分100重量部当たり0.1～50重量部、及び(B) 酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を、(A) の固形分100重量部当たり0.1～50重量部配合してなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塗料組成物に、(A) 下記一般式【化 1】



(式中、Rは同一もしくは異なって水素原子又は炭素数 1～7 の 1 価の炭化水素基を示す) で表され、且つ塗料組成物中に含まれる樹脂より低い溶解性パラメーター値を有するオルガノシリケート及び／又はその縮合物を、塗料組成物中の樹脂固形分 100 重量部当たり 0.1～50 重量部、及び (B) 酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を、(A) の固形分 100 重量部当たり 0.1～50 重量部配合してなることを特徴とする塗料組成物。

【請求項 2】 オルガノシリケート及び／又はその縮合物 (A) が、上記一般式中の R としてエチル基とメチル基が混在するものである請求項 1 記載の塗料組成物。

【請求項 3】 界面活性剤 (B) が、リン酸エステル塩系である請求項 1 記載の塗料組成物。

【請求項 4】 ホウ酸系化合物 (B) が、ホウ酸トリアルキルである請求項 1 記載の塗料組成物。

【請求項 5】 オルガノシリケート及び／又はその縮合物 (A) が、メルカプト化合物またはホウ酸化合物との反応により変性されている請求項 1 記載の塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗装後の早い時期から低汚染性を発現し得る塗膜を形成する塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来技術及びその課題】 従来より、屋外の基材 (例えば建築物、表示物、ガードフェンス、機械、車輛など) には、装飾又は保護を目的として耐候性に優れた屋外用塗料が塗装されている。しかしこれまでの塗料では、得られる塗装物表面が暴露中に排気ガスや砂塵、鉄粉、雨、太陽光線などの影響によって汚れやすくなり塗膜外観が悪くなるという欠点があった。

【0003】 これに対し本出願人は、塗料組成物にオルガノシリケート及び／又はその縮合物を配合して、自浄性を有し汚れにくい塗膜を形成することを提案した (国際公開 WO 94/06870 号公報)。しかしながら、塗装時や塗装直後の天候によって、塗膜中のオルガノシリケートの加水分解がスムーズに進行せずに、自浄性が発現するまで汚れやすいという不具合があった。初期の汚れは経時でなくなるものの、顧客からのクレームとなりやすく、塗装直後の早い時期から自浄性を発揮することが望まれていた。

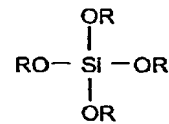
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、オルガノシリケート及び／又はその縮合物及び酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を特定量配合してなる塗料組成物が、塗装後の早い時期から低汚染性を発現し得る塗膜を形成でき、その塗膜は下地面との層間付着性にも優れることを見出し本発明に到達した。

【0005】 即ち本発明は、塗料組成物に、(A) 下記一般式

## 【0006】

## 【化 2】



(式中、Rは同一もしくは異なって水素原子又は炭素数 1～7 の 1 価の炭化水素基を示す) で表され、且つ塗料組成物中に含まれる樹脂より低い溶解性パラメーター値を有するオルガノシリケート及び／又はその縮合物を、塗料組成物中の樹脂固形分 100 重量部当たり 0.1～50 重量部、及び (B) 酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物を、オルガノシリケート及び／又はその縮合物 (A) 固形分 100 重量部当たり 0.1～50 重量部配合してなることを特徴とする塗料組成物を提供するものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明で使用されるオルガノシリケート及び／又はその縮合物 (A) は、上記式で表されるものであり、式中の R としては、例えばアルキル基、アリール基等が例示される。

【0008】 R がアルキル基の場合、直鎖状又は分岐状のいずれのタイプであってもよく、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、i-ヘキシル基などが挙げられ、中でも炭素数 1～4 の低級アルキル基が好適である。また R がアリール基の場合、単環及び多環のいずれのタイプのものであってもよく、例えばフェニル、トルイル、キシリル基などが挙げられ、中でもフェニル基が好適である。

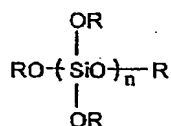
【0009】 上記オルガノシリケートの具体例としては、例えばテトラヒドロキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどが挙げられる。これらは 1 種又は 2 種以上組み合わせ用いてもよい。

【0010】 上記オルガノシリケートの縮合物としては、前記一般式で表されるオルガノシリケート同士の分岐状もしくは直鎖状の縮合物であって、縮合度が 2～1

00 のものが好ましく、具体的には式：

【0011】

【化3】



(式中、Rは前記と同様の意味を示し、nは2～100整数を示す)で表される縮合物が好ましい。nは100

を越えると耐汚染性の効果が小さくなるので好ましくない。該オルガノシリケートの縮合物としては、Rが炭素数1～4の低級アルキル基であって縮合度が2～15のものが特に好ましい。

【0012】本発明では、特に、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)の一般式中のRとしてエチル基とメチル基が混在するものが該(A)成分の塗膜表面への浮き上がりやすさや加水分解性の点から好適であり、その混在比は、エチル基／メチル基＝1／99～99／1、好ましくは30／70～70／30、さらに好ましくは40／60～60／40の範囲内が好適である。この混合比よりエチル基が少なくなると(A)成分が塗膜表面へ浮き上がりにくくなり、メチル基が少なくなると加水分解の進行が遅くなるので好ましくない。

【0013】また本発明では、加水分解反応を促進させる点から、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)にメルカプト化合物やホウ酸化合物を反応させた変性オルガノシリケートとして配合してもよい。一方、オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)に炭素数8以上のアルキル基を導入する変性は、後述の溶解性パラメーター値を下げるのには有効であるが、この長鎖アルキル部分が塗膜表面に配向することによって加水分解が遅くなり、結果として早期に低汚染性を発現し得る塗膜が形成できないので好ましくない。

【0014】上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)は、また、これが配合される塗料組成物中に含まれる樹脂より低い溶解性パラメーター値(以下、「SP値」と略称することがある)を有するものとなるよう選択される。該オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)のSP値が、該塗料組成物中の樹脂のSP値より高くなると塗膜表面にオルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)が配向しにくくなり、耐汚染性が低下するので好ましくない。また該オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)と塗料組成物中の樹脂とのSP値の差は、0.01以上、好ましくは0.1以上が望ましい。

【0015】本発明では、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)を、塗料組成物中の樹脂固形分100重量部当たり0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部配合する。該配合量が0.1重量部未満で

は塗膜の耐汚染性が劣り、50重量部を越えると塗膜が堅くなり、ワレ、光沢低下などの欠陥を生じる恐れがあるので好ましくない。

【0016】本発明において酸性を示す界面活性剤あるいはホウ酸系化合物(B)は、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)の加水分解を促進させる作用を有するものであり、特に制限なく従来公知のもので、界面活性剤(B-1)としては、例えばリン酸エステル塩系、スルホン酸塩系、硫酸エステル塩系、カルボン酸塩系などの界面活性剤が挙げられ、ホウ酸系化合物(B-2)としては、例えばホウ酸、ホウ酸トリアルキルなどが挙げられる。

【0017】上記リン酸エステル塩系の界面活性剤(B-1)としては、例えばポリオキシエチレンリン酸エステル、アルキルリン酸エステル塩などが挙げられる。スルホン酸塩系の界面活性剤としては、例えばラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキル又はアルキルベンゼンスルホン酸塩；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルナフタレンスルホン酸塩；アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩などが挙げられる。また、硫酸エステル塩系の界面活性剤としては、例えばアルキル又はアルキルベンゼン硫酸塩、(ポリ)オキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられ、カルボン酸塩系の界面活性剤としては、例えばアルキルスルホコハク酸塩などが挙げられる。これら界面活性剤のうち、リン酸エステル塩系の界面活性剤が好適である。

【0018】上記ホウ酸系化合物(B-2)であるホウ酸トリアルキルとしては、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチルなどが挙げられる。

【0019】また本発明では、前記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)とホウ酸系化合物(B-2)とを縮合させた形で配合してもよい。該ホウ酸変性のオルガノシリケートやその縮合物は、例えば特開平1-69634号公報に示されているように、前記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)であるテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン及びこれらの縮合物などに、オルトホウ酸やメタホウ酸をアルコール溶剤の存在下で加熱反応せしめてなるものである。

【0020】本発明では上記界面活性剤あるいはホウ酸系化合物(B)を、オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)固形分100重量部当たり0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部配合する。該配合量が0.1未満では、塗装初期からの親水性を発現しにくくなり、一方50重量部を越えると、使用時期が短くなり、光沢低下などを生じるので好ましくない。

【0021】本発明において、上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物(A)及び界面活性剤あるいはホウ酸系化合物(B)が配合される塗料組成物は、有機溶

剤系、水系、粉体など各形態のものが包含される。

【0022】有機溶剤系塗料としては、反応硬化形、非架橋形のいずれであってもよく、反応硬化形塗料は、これ自体反応硬化して架橋塗膜構造を形成することができる硬化性樹脂組成物を有機溶剤に溶解もしくは分散してなるものであり、例えばフッ素系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、シリコン系樹脂などの水酸基含有樹脂を基体樹脂として、これとポリイソシアネート、アミノ樹脂などの架橋剤からなる硬化性樹脂組成物を含む塗料が挙げられる。またシラノール基及び／又は加水分解性シリル基、水酸基及びエポキシ基を必須官能基成分として含有する樹脂又は樹脂混合物を基体樹脂とし、これに硬化触媒を配合してなる硬化性樹脂組成物を含む塗料も挙げられる。さらに非架橋形塗料は、常温もしくは加熱により有機溶剤が揮発することによって塗膜を形成する溶液形もしくは分散形の塗料組成物であり、例えばセルロース誘導体系塗料、アクリル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料、塩化ビニル樹脂系塗料、フッ素樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、酢酸ビニル樹脂系塗料、スチレン-ブタジエン樹脂系塗料等が挙げられる。

【0023】本発明の塗料組成物には、さらに必要に応じて着色剤、充填剤、流動調整剤、可塑剤、硬化触媒、紫外線吸収剤などの塗料用添加剤を配合してもよい。

【0024】本発明の塗料組成物は、各種素材面及びその塗装面上に適用可能で、その塗装は、ハケ塗り、スプレー塗り、ローラー塗り、各種コーター塗装等の一般的な方法により行なうことができる。塗布量は、乾燥膜厚で2～100 $\mu$ m、好ましくは10～40 $\mu$ mの範囲内が好適である。

#### 【0025】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。尚、以下「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

#### 【0026】実施例1～3及び比較例1～9

表1に示す市販塗料に、オルガノシリケート及び／又はその縮合物、酸性界面活性剤又はホウ酸化合物を表1記載の配合（塗料樹脂固形分に対する使用量）で、混合・攪拌して各塗料を作成した。尚、表1における（注1）～（注8）は下記の通りである。

【0027】（注1）「アレステタン」：関西ペイント社製、溶剤型アクリルウレタン樹脂塗料、使用樹脂のSP値9.24

10 （注2）「EMS-485」：コルコート社製、エチル／メチルシリケートの低縮合物、エチル／メチル＝50／50、SP値8.75

（注3）「MS-56」：三菱化学社製、メチルシリケートの低縮合物、SP値9.62

（注4）「X40-2638」：信越化学社製、長鎖（炭素数10）アルキル変性エチル／メチルシリケートの低縮合物、SP値7.79

20 （注5）「X41-1805」：信越化学社製、メルカプト変性エチル／メチルシリケートの低縮合物、SP値8.26

（注6）変性オルガノシリケート：攪拌機、温度計、環流管、窒素導入管、水分離器を備えた反応容器に、「ES-48」（コルコート社製、エチルシリケート）500g、n-オクタノール（炭素数8）345g、「Scat 24」（三共有機合成社製）0.082gを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら120℃に昇温し、その後4時間かけて160℃に昇温し同温度で1時間保持し、長鎖アルコール変性オルガノシリケートを得た。この変性オルガノシリケートのSP値は8.26であった。

30 （注7）ホウ酸トリエチル：東京化成工業社製試薬品

（注8）「プライサーFA-212E」：第一工業製薬社製、酸性リン酸エステル

#### 【0028】

【表1】

表 1

		実施例			比較例								
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
塗料	アレスレタン (注1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EMS-485 (注2)		20	20		20								
MS-56 (注3)						20	20						
X40-2638 (注4)								20	20				
X41-1805 (注5)				20						20			
変性オルガノシリ ケート (注6)											20	20	
ホウ酸トリメチル (注7)		5		5			5		5			5	
プライサーフ A-212E (注8)			5										

## 【0029】性能評価試験

リン酸亜鉛処理した鋼板(0.8mm厚)に「エスコ」(関西ペイント社製、エポキシ樹脂系錆止め塗料)を乾燥膜厚が50 $\mu$ mになるように塗装し1日乾燥後、「エポマリン中塗り」(関西ペイント社製、エポキシ樹脂系中塗り塗料)を乾燥膜厚が30 $\mu$ mになるように塗装し1日乾燥して試験板を作成した。尚、耐雨筋汚れ性試験には図1の形状にした試験板を用いた。

【0030】(\*1)親水性:試験板に、実施例及び比較例の各塗料を乾燥膜厚で約20 $\mu$ mになるように塗装し、20℃・65%RHの条件で7日間乾燥して試験塗板を得た。これをサンシャイン・カーボンアーク・ウエザメーターに40時間供した後、塗膜面の水接触角(°)を測定した。

【0031】(\*2)耐雨筋汚れ性:図1の形状にした試験板に、上記(\*1)と同様に実施例及び比較例の各塗料を塗装して試験塗板とした後、これを東京都大田区において北面に図1の状態で3か月間屋外暴露し、試験塗板の垂直部の雨筋汚れを観察した。

◎:雨筋は認められない

○:雨筋がやや認められる

\*△:雨筋は認められないが全面に汚れが認められる

20 ×:雨筋も見られ、全面に汚れも認められる

【0032】(\*3)セルフリコート性:試験板に、実施例及び比較例の各塗料を乾燥膜厚で約20 $\mu$ mになるように塗装し、20℃・65%RHの条件で7日間乾燥した後、さらに各塗料を乾燥膜厚で約20 $\mu$ mになるように再塗装し、20℃・65%RHの条件で7日間乾燥して試験塗板を得た。これを48時間完全没水させ、引き上げて2時間後にクロスカットを入れセロテープ(登録商標)を密着させ直ぐに剥がしたときの塗膜面を観察した。

30 ○:剥離は認められない

△:部分的に剥離が認められる

×:全体に剥離が認められる

【0033】(\*4)光沢:試験板に、実施例及び比較例の各塗料を乾燥膜厚で約20 $\mu$ mになるように塗装し、20℃・65%RHの条件で7日間乾燥して試験塗板を得た。これら塗膜面の光沢を目視観察した。○は良好、×はツヤ引けている、を夫々示す。

【0034】

【表2】

\*

表 2

	実施例			比較例								
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
親水性 (水接触角)	39	46	49	74	80	78	85	80	69	77	76	80
耐雨筋汚れ性	◎	◎	◎	○	×	△	×	×	○	△	△	×
セルフリコート性	○	○	○	△	○	○	×	×	△	△	△	○
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

## 【0035】

【発明の効果】本発明では、塗料組成物に、該組成物中

に含まれる樹脂よりも低いSP値を有するオルガノシリケート及び/又はその縮合物と、酸性を示す界面活性剤

50

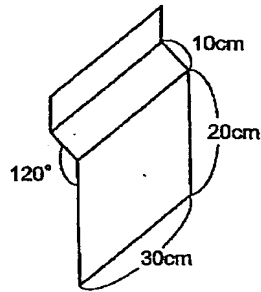
あるいはホウ酸系化合物を特定量配合することによって、塗膜表面に該オルガノシリケート及び／又はその縮合物を配向させるとともに、これらの加水分解を促進させることができ、早期に塗膜表面を親水化を発現せしめることが可能となる。従って本発明の塗料組成物によれば、塗装後の早い時期から低汚染性を発現し得る塗膜を

形成でき、その塗膜は下地面との層間付着性にも優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐雨筋汚れ性試験に用いた試験板の形状の概略図である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 BA021 CA041 CC041 CD021  
 CD091 CF021 CG001 DA142  
 DA162 DD001 DG111 DG181  
 DG191 DG261 DL022 DL031  
 GA06 GA12 GA13 GA16 JC09  
 JC13 JC23 JC32 JC37 KA03  
 KA09 NA05